

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-006530

(43)Date of publication of application : 11.01.2000

(51)Int.Cl.

B41M 5/30

(21)Application number : 10-178801

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 25.06.1998

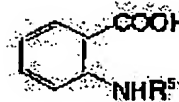
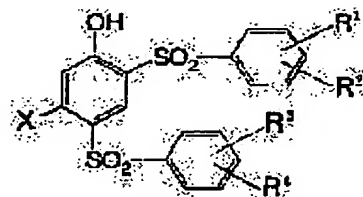
(72)Inventor : MITSUO HIROBUMI  
WATANABE TSUTOMU  
IWAKURA KEN

## (54) THERMAL RECORDING MATERIAL

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To enhance the stability of coloring density, and render the preservative stability of an image part and nonimage part such as chemical resistance excellent by employing a phenol derivative and an anthranilic acid derivative each expressed by a specific formula as an electron acceptable compound.

SOLUTION: The thermal recording material includes as an electron acceptable compound a phenol derivative expressed by formula I and an anthranilic acid derivative expressed by formula II. In the formula I, R1, R2 show a hydrogen atom, an alkyl group or a halogen atom respectively independently, and R3, R4 show a hydrogen atom, an alkyl atom, a halogen atom or a hydroxy group respectively independently. X shows an hydrogen atom, a hydroxy group or an alkyl group. As an alkyl groups expressed by R1, R2, R3, R4, X is preferably a 1-5C lower alkyl group. In the formula II, R5 is an arylcarbonyl group, an alkylcarbonyl group or an arylsulfonyl group. An addition quantity of such an anthranilic acid derivative is preferable to be 50-400 wt.% with respect to an electron donative achromatic dye.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

(19) 日本国特許庁 (J P)

# (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-6530

(P 2 0 0 0 - 6 5 3 0 A)

(43) 公開日 平成12年1月11日(2000.1.11)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>

B41M 5/30

識別記号

F I

B41M 5/18

108

105

テマコード (参考)

2H026

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全10頁)

(21) 出願番号 特願平10-178801

(22) 出願日 平成10年6月25日(1998.6.25)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 満尾 博文

静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真

フイルム株式会社内

(72) 発明者 渡邊 努

静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真

フイルム株式会社内

(74) 代理人 100079049

弁理士 中島 淳 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 感熱記録材料

(57) 【要約】

【課題】 発色濃度の安定性が高く、画像部および非画像部の耐薬品性等の保存安定性に優れた感熱記録材料を提供する。

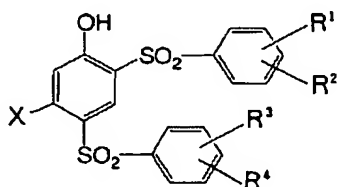
【解決手段】 支持体上に、電子供与性無色染料及び電子受容性化合物を含有する感熱発色層を設けた感熱記録材料において、電子受容性化合物として下記一般式

(1) で表されるフェノール誘導体および下記一般式

(2) で表されるアントラニル酸誘導体を含有させる。

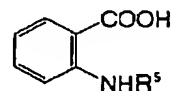
【化1】

一般式 (1)



【化2】

一般式 (2)



式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基、またはハロゲン原子を表し、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、またはヒドロキシ基を表す。Xは水素原子、ヒドロキシ基、またはアルキル基を表す。また、R<sup>5</sup>は、アリールカルボニル基、アルキルカルボニル基、またはアリールスルホニル基を表す。

## 【特許請求の範囲】

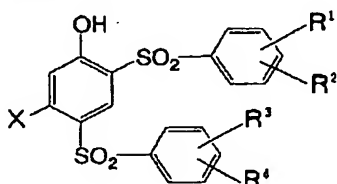
【請求項1】 \*支持体上に、電子供与性無色染料及び電子受容性化合物を含有する感熱発色層を設けた感熱記録材料において、電子受容性化合物として下記一般式

(1) で表されるフェノール誘導体および下記一般式

(2) で表されるアントラニル酸誘導体であることを特徴とする感熱記録材料。

## 【化1】

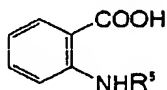
## 一般式(1)



(式中、 $R^1$ 、 $R^2$  はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基、またはハロゲン原子を表し、 $R^3$ 、 $R^4$  はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、またはヒドロキシ基を表す。 $X$  は水素原子、ヒドロキシ基、またはアルキル基を表す。)

## 【化2】

## 一般式(2)



(式中、 $R^5$  は、アリールカルボニル基、アルキルカルボニル基、またはアリールスルホニル基を表す。)

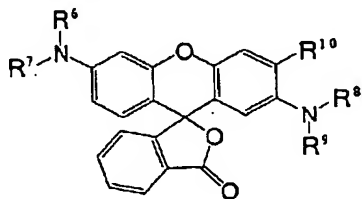
【請求項2】 前記感熱発色層に亜鉛化合物を含有する請求項1に記載の感熱記録材料。

【請求項3】 前記亜鉛化合物が酸化亜鉛である請求項2に記載の感熱記録材料。

【請求項4】 前記電子供与性無色染料が下記一般式(3)で表される化合物を含有することを特徴する請求項1乃至3のいずれか1項に記載の感熱記録材料。

## 【化3】

## 一般式(3)



(式中、 $R^6$ 、 $R^7$  はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基またはアリール基を表し、さらに $R^6$ と $R^7$ は互いに結合して環を形成しても良い。 $R^8$ 、 $R^9$  はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基またはアリール基を表す。 $R^{10}$  は水素原子、アルキル基、アリール基、アルキルオキシ基またはハロゲン原子を表す。)

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、感熱記録材料に関し、詳しくは、発色の安定性が良好であり、さらに発色画像の保存安定性に優れた感熱記録材料に関する。

## 【0002】

【従来の技術】電子供与性無色染料と電子受容性化合物を使用した記録材料は、感圧紙、感熱紙、感光感圧紙、通電感熱記録紙、感熱転写紙として既に良く知られている。例えば英国特許2,140,449号、米国特許4,480,052号、同4,436,920号、特公昭60-23992号、特開昭57-179836号、同60-123556号、同60-123557号などに詳しい。近年、記録材料の(1)発色濃度及び発色感度(2)非画像部および画像部の保存安定性などの特性改良に対する研究が鋭意行われている。従来電子供与性無色染料に対する電子受容性化合物としては、ビスフェノールA、p-ヒドロキシ安息香酸エステル類、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン類等、各種の化合物が知られているが、何れも発色濃度、発色感度、非画像部の保存安定性(耐候性、耐薬品性、耐可塑剤性)等に於いて幾つかの欠点を有していた。例えば、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-イソプロポキシフェニル)スルホンを使用した感熱記録材料は、蛍光ペンで筆記した場合で地肌部がかぶる問題を有していた。

【0003】これらの感熱記録システムはファクシミリ、プリンター、ラベルなどの多分野に応用され、ニーズが拡大している。しかし、感熱記録材料が溶剤などによりカブリを生じてしまう欠点、および発色体が油脂、薬品などにより変褪色を起こしてしまう欠点を有しているために、ラベル類、伝票類、ワープロ用紙、プロッター用紙などの分野においては、特に商品価値を著しく損ねてきた。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は前記の現状を鑑みてなされたものであり、その目的は、発色濃度の安定性が高く、画像部および非画像部の耐薬品性等の保存安定性に優れた感熱記録材料を提供するものである。

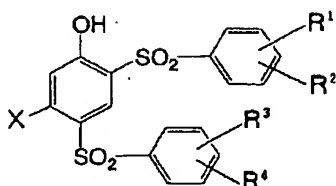
## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、電子供与性無色染料、電子受容性化合物のそれぞれについて検討し、良好な記録材料用素材および記録材料の開発を追求し、本発明を完成した。即ち、本発明の感熱記録材料は、支持体上に、電子供与性無色染料及び電子受容性化合物を含有する感熱発色層を設けた感熱記録材料において、電子受容性化合物として下記一般式(1)で表されるフェノール誘導体および下記一般式(2)で表されるアントラニル酸誘導体であることを特徴とする。

## 【0006】

【化 4】

一般式 (1)

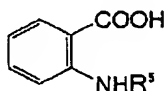


【0007】(式中、 $R^1$ 、 $R^2$  はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基、またはハロゲン原子を表し、 $R^3$ 、 $R^4$  はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、またはヒドロキシ基を表す。Xは水素原子、ヒドロキシ基、またはアルキル基を表す。)

【0008】

【化 5】

一般式 (2)



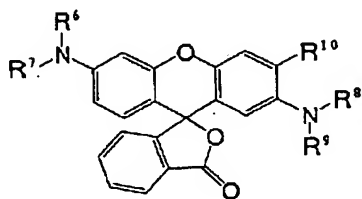
【0009】(式中、 $R^5$  は、アリールカルボニル基、アルキルカルボニル基、またはアリールスルホニル基を表す。)

また、前記感熱発色層には、亜鉛化合物、特に酸化亜鉛を含有することが好ましく、前記電子受容性化合物と組み合わせ用いられる好ましい電子供与性無色染料としては、下記一般式 (3) で表される化合物が挙げられる。

【0010】

【化 6】

一般式 (3)



【0011】(式中、 $R^6$ 、 $R^7$  はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基またはアリール基を表し、さらに  $R^8$  と  $R^7$  は互いに結合して環を形成しても良い。 $R^9$ 、 $R^9$  はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基またはアリール基を表す。 $R^{10}$  は水素原子、アルキル基、アリール基、アルキルオキシ基、またはハロゲン原子を表す。)

【0012】

【発明の実施の形態】以下に、本発明をさらに詳細に説明する。本発明の感熱記録材料は、電子受容性化合物として前記一般式 (1) で表されるフェノール誘導体および前記一般式 (2) で表されるアントラニル酸誘導体を含有することを特徴とする。以下に、このフェノール誘

導体およびアントラニル酸誘導体について説明する。

【0013】前記一般式 (1) 中、 $R^1$ 、 $R^2$  はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基、またはハロゲン原子を表し、 $R^3$ 、 $R^4$  はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、またはヒドロキシ基を表す。Xは水素原子、ヒドロキシ基、またはアルキル基を表す。 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、Xで表されるアルキル基としては、炭素数 1~5 の低級アルキル基が好ましく、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、t-ブチル基等が好ましい基として挙げられる。また、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$  で表されるハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられるが、その中でも、塩素原子、臭素原子が好ましい。これらの基の中でも、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$  としては、水素原子およびメチル基が特に好ましく、Xとしては、水素原子が特に好ましい。また、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$  は、同一でもよく、また異なってもよいが、 $R^1$ 、 $R^2$  と、 $R^3$ 、 $R^4$  とが同一であることが好ましい。

【0014】また、前記一般式 (2) 中、 $R^5$  は、アリールカルボニル基、アルキルカルボニル基、またはアリールスルホニル基を表す。 $R^5$  の好ましいものとしては、水素原子数 6~13 のアルキルカルボニル基、炭素原子数 7~9 のアリールオキシアルキルカルボニル基、炭素原子数 7~9 のアリールアルキルカルボニル基、炭素原子数 6~9 のアルキル基またはアルコキシ基で置換されていてもよいアリールカルボニル基、およびアルキル基またはアルコキシ基で置換されていてもよいアリールスルホニル基が挙げられる。この中でも、アリールオキシアセチル基、フェニルアセチル基、無置換およびメチルまたはメトキシ置換ベンゾイル基、または無置換およびメチル置換ベンゼンスルホニル基が特に好ましい。

【0015】以下に、前記一般式 (1) で表されるフェノール誘導体および前記一般式 (2) で表されるアントラニル酸誘導体の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【一般式 (1) で表されるフェノール誘導体】

- 1) 2, 4-ビス (フェニルスルホニル) フェノール
- 2) 2, 4-ビス (4-メチルフェニルスルホニル) フェノール
- 3) 2, 4-ビス (4-エチルフェニルスルホニル) フェノール
- 4) 2, 4-ビス (4-イソプロピルフェニルスルホニル) フェノール
- 5) 2, 4-ビス (2-メチルフェニルスルホニル) フェノール
- 6) 2, 4-ビス (4-クロロフェニルスルホニル) フェノール
- 7) 2, 4-ビス (4-ブromoフェニルスルホニル) フェノール

- 8) 2, 4-ビス(2, 4-ジメチルフェニルスルホニル)フェノール
- 9) 2, 4-ビス(3, 4-ジメチルフェニルスルホニル)フェノール
- 10) 2, 4-ビス(2, 5-ジメチルフェニルスルホニル)フェノール
- 11) 2, 4-ビス(フェニルスルホニル)-5-メチルフェノール
- 12) 2-(4-メチルフェニルスルホニル)-4-(フェニルスルホニル)フェノール
- 13) 2-(2, 4-ジメチルフェニルスルホニル)-4-(フェニルスルホニル)フェノール
- 14) 2-(フェニルスルホニル)-4-(4-クロロフェニルスルホニル)フェノール
- 15) 4, 4'-ジヒドロキシ-5-(フェニルスルホニル)ジフェニルスルホン
- 16) 2, 4-ビス(フェニルスルホニル)レゾルシン
- 【一般式(2)で表されるアントラニル酸誘導体】
- 1) 2-(ベンゾイルアミノ)安息香酸
- 2) 2-(p-メチルベンゾイルアミノ)安息香酸
- 3) 2-(p-メトキシベンゾイルアミノ)安息香酸
- 4) 2-(p-エチルベンゾイルアミノ)安息香酸
- 5) 2-(p-エトキシベンゾイルアミノ)安息香酸
- 6) 2-(p-プロピルベンゾイルアミノ)安息香酸
- 7) 2-(m-メチルベンゾイルアミノ)安息香酸
- 8) 2-(o-メチルベンゾイルアミノ)安息香酸
- 9) 2-(フェノキシアセチルアミノ)安息香酸
- 10) 2-( $\alpha$ -フェノキシプロピオニルアミノ)安息香酸
- 11) 2-( $\alpha$ -フェノキシブタノイルアミノ)安息香酸
- 12) 2-(フェニルアセチルアミノ)安息香酸
- 13) 2-(ヘキシルカルボニルアミノ)安息香酸
- 14) 2-(ヘプチルカルボニルアミノ)安息香酸
- 15) 2-(ノニルカルボニルアミノ)安息香酸
- 16) 2-(ウンデシルカルボニルアミノ)安息香酸
- 17) 2-(ドデシルカルボニルアミノ)安息香酸
- 18) 2-(フェニルスルホニルアミノ)安息香酸
- 19) 2-(p-メチルフェニルスルホニルアミノ)安息香酸
- 20) 2-(m-メチルフェニルスルホニルアミノ)安息香酸
- 21) 2-(o-メチルフェニルスルホニルアミノ)安息香酸
- 22) 2-(p-クロロフェニルスルホニルアミノ)安息香酸
- 23) 2-(p-エチルフェニルスルホニルアミノ)安息香酸
- 24) 2-(p-メトキシフェニルスルホニルアミ

- ノ)安息香酸
- 25) 2-(p-エトキシフェニルスルホニルアミノ)安息香酸
- 26) 2-(p-ブトキシフェニルスルホニルアミノ)安息香酸
- 27) 2-( $\beta$ -ナフチルスルホニルアミノ)安息香酸

【0016】本発明に係わる一般式(1)で表されるフェノール誘導体および一般式(2)で表されるアントラニル酸誘導体はそれぞれ1種づつを用いてもよいが、2種以上を併用することもできる。本発明に係わる一般式(1)で表されるフェノール誘導体と、一般式(2)で表されるアントラニル酸誘導体との使用比率は、重量比で、10:90~90:10の範囲であることが好ましく、20:80~80:20がより好ましく、さらに好ましくは40:60~70:30の範囲である。フェノール誘導体とアントラニル酸誘導体のいずれか一方の使用比率が10重量%未満であると、カブリを十分に防止できず、優れた耐薬品性を得難いため、両者を併用することにより得られる効果が不十分となる。また、一般式(2)で表されるアントラニル酸誘導体は、2種以上を併用することが好ましく、色調改善の点で、一般式(2)において、 $R^1$ がアリールカルボニル基、アルキルカルボニル基であるアントラニル酸誘導体の一種以上と、 $R^2$ がアリールスルホニル基であるアントラニル酸誘導体の一種以上とを併用するのが好ましい。

【0017】本発明の感熱記録材料において、感熱発色層に添加される一般式(1)で表されるフェノール誘導体および一般式(2)で表されるアントラニル酸誘導体の添加量は、電子供与性無色染料に対して、50~400重量%であることが好ましく、100~300重量%が特に好ましい。

【0018】本発明にかかる感熱発色層には、これら特定のフェノール誘導体および特定のアントラニル酸誘導体からなる電子受容性化合物の他、本発明の効果を損なわない範囲において、他の公知の電子受容性化合物を併用することもできる。併用し得る公知の電子受容性化合物としては、フェノール誘導体、フェノール樹脂、ノボラック樹脂、金属処理ノボラック樹脂、金属錯体、サリチル酸誘導体、芳香族カルボン酸の金属塩、酸性白土、ベントナイトなどが挙げられる。これらの例は特公昭40-9309号、特公昭45-14039号、特開昭52-140483号、特開昭48-51510号、特開昭57-210886号、特開昭58-87089号、特開昭59-11286号、特開昭60-176795号、特開昭61-95988号、特開昭63-65979号、特開平6-72984号、特開平7-278098号などに記載されている。他の電子受容性化合物を併用する場合、本発明に係わる電子受容性化合物の含有量の合計が全電子受容性化合物中、50%以上、特に6

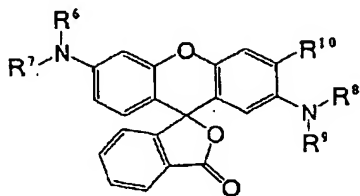
0%以上使用されることが好ましい。

【0019】本発明において使用することのできる電子供与性無色染料としては、従来公知のものを使用することが可能である。具体的には、トリフェニルメタンフタリド系化合物、フルオラン系化合物、フェノチアジン系化合物、インドリルフタリド系化合物、ロイコオーラム系化合物、ローダミンラクタム系化合物、トリフェニルメタン系化合物、トリアゼン系化合物、スピロピラン系化合物、フルオレン系化合物、ピリジン系およびピラジン系化合物など各種の化合物が挙げられる。フタリド類の具体例は米国再発行特許第23,024号、米国特許第3,491,111号、同第3,491,112号、同第3,491,116号および同第3,509,174号、フルオラン類の具体例は米国特許第3,624,107号、同第3,627,787号、同第3,641,011号、同第3,462,828号、同第3,681,390号、同第3,920,510号、同第3,959,571号、スピロピラン類の具体例は米国特許第3,971,808号、ピリジン系およびピラジン系化合物類は米国特許第3,775,424号、同第3,853,869号、同第4,246,318号、フルオレン系化合物の具体例は特開昭63-94878号などに記載されている。本発明においては特に下記一般式(3)で示される電子供与性無色染料が好ましい。

【0020】

【化7】

一般式(3)



【0021】式中、 $R^6$ 、 $R^7$  はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基またはアリール基を表し、さらに $R^6$ と $R^7$ は互いに結合して環を形成しても良い。 $R^8$ 、 $R^9$ はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基またはアリール基を表す。 $R^{10}$ は水素原子、アルキル基、アリール基、アルキルオキシ基またはハロゲン原子を表す。

【0022】ここで、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 及び $R^{10}$ の置換基はさらに置換基を有していても良い。 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 又は $R^{10}$ で表されるアルキル基としては、炭素数1~10のアルキル基が好ましく、これらは、置換基を有していてもよく、また、直鎖状であっても、環状であっても、分岐鎖を有していてもよく、具体的には、例えばメチル、エチル、プロピル、オクチル、デシル、メトキシエチル、エトキシエチル、メトキシプロピル、メトキシエトキシエチル、エトキシカルボニルメチル、2-クロロエチル、2-(1,3-ジクロロブ

ロピル)、イソプロピル、3-ヘプチル、シクロペンチル、メチルシクロヘキシル、シクロヘキシル、シクロデシル、アダマンチル、ベンジル、フェネチルなどが挙げられる。 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 又は $R^{10}$ で表されるアリール基としては、置換基を有していてもよい炭素数6~20のアリール基が好ましく、例えばフェニル、トリル、クロロフェニル、1-ナフチル、2-ナフチルなどが挙げられる。

【0023】 $R^{10}$ で表されるハロゲン原子としては、塩素原子または臭素原子が好ましい。 $R^{10}$ で表されるアルキルオキシ基としては、炭素数1~20のアルキルオキシ基が好ましく、例えばメトキシ、エトキシ、プロピルオキシ、メトキシエトキシ、ドデシルオキシ、ベンジルオキシ、パラメトキシベンジルオキシなどが挙げられる。

【0024】これらの一部を例示すれば、2-アリールアミノ-3-H、ハロゲン、アルキル又はアルキルオキシ-6-置換アミノフルオランが好ましい。具体例として例えば、2-アニリノ-3-メチル-6-ジエチルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-(N-シクロヘキシル-N-メチルアミノ)フルオラン、2-p-クロロアニリノ-3-メチル-6-ジブチルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-クロロ-6-ジエチルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-(N-エチル-N-イソアミルアミノ)フルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-(N-エチル-N-ドデシルアミノ)フルオラン、2-アニリノ-3-メトキシ-6-ジブチルアミノフルオラン、2-o-クロロアニリノ-6-ジブチルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-ペンタデシル-6-ジエチルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-エチル-6-ジブチルアミノフルオラン、2-o-トルイジノ-3-メチル-6-ジイソプロピルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-(N-イソブチル-N-エチルアミノ)フルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-(N-エチル-N-テトラヒドロフルフリルアミノ)フルオラン、2-アニリノ-3-クロロ-6-(N-エチル-N-イソアミルアミノ)フルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-(N-メチル-N-γ-エトキシプロピルアミノ)フルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-N-エチル-N-γ-エトキシプロピルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-(N-エチル-N-γ-プロポキシプロピルアミノ)フルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-(N-メチル-N-プロピルアミノ)フルオランなどが挙げられる。

【0025】特に、2-アニリノ-3-メチル-6-ジアルキルアミノフルオランが好ましく、2-アニリノ-3-メチル-6-ジブチルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-(N-エチル-N-プロピルアミノ)フルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-ジ

ヘキシルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-ジエチルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-(N-エチル-N-イソアミル)アミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-(N-エチル-N-イソブチル)アミノフルオランが特に好ましい。

【0026】本発明に係わる感熱発色層には、亜鉛化合物を含有することが、画像の保存性の観点から好ましい。本発明に用い得る亜鉛化合物としては、酸化亜鉛、水酸化亜鉛、炭酸亜鉛、リン酸亜鉛、けい酸亜鉛等が挙げられるが、特に酸化亜鉛が好ましい。亜鉛化合物の使用量は、通常、アントラニル酸誘導体に対して10~400重量%が好ましく、50~300重量%の範囲で使用するのがさらに好ましい。10重量%未満では、添加の効果が不十分であり、400重量%を超えて配合しても効果の向上は見られず、かえって感熱発色層塗布液中での分散安定性を低下させる懸念がある。

【0027】また、本発明に係る感熱発色層には、熱応答性を改良するために、熱可融性化合物を含有させることができる。熱可融性化合物としては、芳香族エーテル、チオエーテル、エステル及び又は脂肪族アミド又はウレイドなどの熱可塑性物質が代表的なものとして例示される。これらの熱可塑性物質の例は、特開昭58-57989号、同58-87094号、同61-58789号、同62-109681号、同62-132674号、同63-151478号、同63-235961号などの公報に記載されている。熱可融性化合物の添加量としては、電子受容性化合物に対して20重量%~300重量%が好ましく、特に40重量%~150重量%の範囲であることが好ましい。

【0028】次に、本発明の感熱記録材料における、感熱発色層の調整方法について説明する。感熱発色層塗布液の調整においては、電子受容性化合物である前記特定のフェノール誘導体およびアントラニル酸誘導体は、通常、分散媒中で10 $\mu$ m以下、このましくは3 $\mu$ m以下の粒径まで粉碎分散して用いられる。この調整において、一般式(1)で表される化合物と一般式(2)で表される化合物とは、別個に分散した分散液を混合してもよいし、同じ分散媒中に同時に分散してもよいが、性能上は同時に分散したものの方が好ましい。

【0029】また、先に述べたようにこの感熱発色層に亜鉛化合物を含有させる場合には、アントラニル酸誘導体を分散する際に、亜鉛化合物を同時に分散することが、その性能向上の点において好ましい。さらに、後述する熱可融性化合物は単独で分散して用いてもよいが、電子供与性無色染料又は電子受容性化合物と同時に微分散した分散物として感熱発色層に用いることもできる。

【0030】感熱発色層塗布液の調整に用いられる分散媒としては、一般に0.5ないし10%程度の濃度の水溶性高分子水溶液が用いられる。水溶性高分子の例として

は、ポリビニルアルコール、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、エピクロルヒドリン変性ポリアミド、エチレン-無水マレイン酸共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、イソブチレン-無水マレイン酸共重合体、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸アミド、メチロール変性ポリアクリルアミド、デンプン誘導体、カゼイン、ゼラチン等が挙げられる。これらの溶媒としては、水が好ましい。水溶性高分子の濃度が低過ぎると分散媒の粘度が低下し、分散された粒子が沈殿しやすくなり、高すぎると塗布液の粘度が増加し、均一塗布が困難になる等ハンドリング性が低下する。分散はボールミル、サンドミル、横型サンドミル、アトライタ、コロイダルミル等の公知の分散装置を用いて行うことができる。

【0031】感熱発色層塗布液における電子供与性無色染料も同様に、分散媒中で10 $\mu$ m以下、このましくは3 $\mu$ m以下の粒径まで粉碎分散した固体分散物を用いることが好ましい。分散媒としては、電子受容性化合物を分散する際に使用するものと同様のものを用いることができる。

【0032】この様にして得られた感熱発色層塗布液には、更に種々の要求を満たすために、本発明の効果を損なわない限りにおいて、必要に応じて公知の添加剤を加えることができる。添加剤の例としては、記録時の記録ヘッドのよごれを防止するための無機顔料、ポリウレアフィラー等の吸油性物質、ヘッドに対する離型性を高めるための脂肪酸、金属石鹸などが挙げられる。従って、一般には発色成分である電子供与性無色染料、電子供与性化合物、所望により添加される前記熱可融性化合物の他、顔料、金属石鹸、ワックス、帯電防止剤、紫外線吸収剤、消泡剤、導電剤、蛍光染料、界面活性剤などの添加剤が適宜、混合されて感熱発色層塗布液が調製される。

【0033】以下に、感熱発色層中に添加しうる添加剤について説明する。添加剤として用いられる顔料としては、カオリン、焼成カオリン、タルク、ロウ石、ケイソウ土、炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、酸化亜鉛、リトボン、非晶質シリカ、コロイダルシリカ、焼成石コウ、シリカ、炭酸マグネシウム、酸化チタン、アルミナ、炭酸バリウム、硫酸バリウム、マイカ、マイクロバルーン、尿素-ホルマリンフィラー、ポリエステルパーティクル、セルロースフィラー等が挙げられる。

【0034】金属石鹸としては、高級脂肪酸多価金属塩、例えば、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸カルシウム、オレイン酸亜鉛等が挙げられる。

【0035】また本発明においては、ファクシミリに対するヘッドマッチング性の点から融点40~120℃のワックスを使用しても差し支えない。ワックスとして

は、融点40～120℃のもので、パラフィンワックス、ポリエチレンワックス、カルナバワックス、マイクロクリスタリンワックス、キャンデリアワックス、モンタンワックス、脂肪酸アミド系ワックスが好ましく、とくに、融点が50～100℃のパラフィンワックス、モンタンワックス、メチロールステアロアミドが好ましい。ワックスの使用量は、電子供与性無色染料の5～200重量%、好ましくは、20～150重量%である。

【0036】ヒンダードフェノール化合物としては、少なくとも2位または6位のうち1ヶ以上が分岐アルキル基で置換されたフェノール誘導体が好ましい。紫外線吸収剤としては、桂皮酸誘導体、ベンゾフェノン誘導体、ベンゾトリアゾールフェノール誘導体等、例えば $\alpha$ -シアノ- $\beta$ -フェニル桂皮酸ブチル、 $o$ -ベンゾトリアゾールフェノール、 $o$ -ベンゾトリアゾール-p-クロロフェノール、 $o$ -ベンゾトリアゾール-2, 4-ジ- $t$ -ブチルフェノール、 $o$ -ベンゾトリアゾール-2, 4-ジ- $t$ -オクチルフェノール等が挙げられる。

【0037】耐水化剤としては、N-メチロール尿素、N-メチロールメラミン、尿素-ホルマリン等の水溶性初期縮合物、グリオキサール、グルタルアルデヒド等のジアルデヒド化合物類、硼酸、硼砂等の無機系架橋剤、ポリアクリル酸、メチルビニルエーテル-マレイン酸共重合体、イソブチレン-無水マレイン酸共重合体等のブレンド熱処理品等が挙げられる。

【0038】得られた感熱発色層塗布液は、上質紙等の紙支持体、紙に樹脂あるいは顔料を塗布したコーテッド紙、樹脂ラミネート紙、下塗り層を有する上質紙、合成紙、プラスチックフィルム等の支持体に塗布され、感熱発色層が形成される。この際、支持体として、JIS-8119で規定される平滑度が500秒以上特に800秒以上の平滑なものをを用いるのがドット再現性の点から特に好ましい。

【0039】本発明に係わる電子受容性化合物の塗布量は、感熱記録材料の所望の特性に応じて適宜選択されるが、一般的には、0.1～2.0 g/m<sup>2</sup>、特に0.2～1.5 g/m<sup>2</sup>が好ましい。また、本発明に係わる電子供与性無色染料の塗布量に特に制限はないが、一般的には、0.05～1.0 g/m<sup>2</sup>、特に0.1～0.5 g/m<sup>2</sup>が好ましい。

【0040】本発明の感熱記録材料は、特公昭59-53193号、特開昭59-197463号、特開昭62-114989号等の公報に記載されている様な形態を取る。

【0041】支持体上に下塗り層を設ける場合には、顔料を主成分とする下塗り層が好ましい。顔料としては、一般の有機或いは無機の顔料がすべて使用できるが、とくに、JIS-K5101で規定する吸油度が40cc/100g以上であるものが好ましく、具体的には炭酸カルシウム、硫酸バリウム、酸化チタン、タルク、ロウ

石、カオリン、焼成カオリン、水酸化アルミニウム、非晶質シリカ、尿素ホルマリン樹脂粉末、ポリエチレン樹脂粉末等が挙げられる。これらの顔料を支持体に塗布する場合、顔料量として2 g/m<sup>2</sup>以上、好ましくは、4 g/m<sup>2</sup>以上である。

【0042】下塗り層に使用するバインダーとしては、水溶性高分子及び水溶性バインダーが挙げられ、これらは一種若しくは二種以上混合して使用してもよい。水溶性高分子としては、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、デンプン類、ゼラチン、アラビアゴム、カゼイン、スチレン-無水マレイン酸共重合体加水分解物、エチレン-無水マレイン酸共重合体加水分解物、ポリビニルアルコール、ポリアクリルアミド等が挙げられる。

【0043】水溶性バインダーとしては、合成ゴムラテックスあるいは合成樹脂エマルジョンが一般的であり、スチレン-ブタジエンゴムラテックス、アクリロニトリル-ブタジエンゴムラテックス、アクリル酸メチル-ブタジエンゴムラテックス、酢酸ビニルエマルジョンなどが挙げられる。バインダーの使用量は下塗り層に添加される顔料に対し、3～100重量%、好ましくは5～50重量%である。下塗り層にはワックス、消色防止剤、界面活性剤等を添加してもよい。

【0044】本発明の感熱記録材料においては、感熱発色層の上にさらに保護層を形成することができる。保護層は必要に応じて二層以上積層してもよい。保護層に用いる材料としては、ポリビニルアルコール、カルボキシ変性ポリビニルアルコール、酢酸ビニル-アクリルアミド共重合体、珪素変性ポリビニルアルコール、澱粉、変性澱粉、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ゼラチン類、アラビアゴム、カゼイン、スチレン-マレイン酸共重合体加水分解物、スチレン-マレイン酸共重合体ハーフエステル加水分解物、イソブチレン-無水マレイン酸共重合体加水分解物、ポリアクリルアミド誘導体、ポリビニルピロリドン、ポリスチレンスルホン酸ソーダ、アルギン酸ソーダなどの水溶性高分子およびスチレン-ブタジエンゴムラテックス、アクリロニトリル-ブタジエンゴムラテックス、アクリル酸メチル-ブタジエンゴムラテックス、酢酸ビニルエマルジョン等の水不溶性ポリマーが用いられる。

【0045】保護層中には、感熱ヘッドとのマッチング性を向上させる目的で、顔料、金属石鹸、ワックス、耐水化剤等を添加してもよい。また、保護層を感熱発色層上に塗布する際に、均一な保護層を得るために界面活性剤を添加してもよい。界面活性剤としてはスルホコハク酸系のアルカリ金属塩、フッ素含有界面活性剤等が好適に用いられ、具体的には、ジー(n-ヘキシル)スルホコハク酸、ジー(2-エチルヘキシル)スルホコハク酸等のナトリウム塩、またはアンモニウム塩等が好ましい



が、アニオン系の界面活性剤であれば効果が認められる。

【0046】本発明の感熱記録材料では、支持体のカールバランスを補正するため、或いは、裏面からの耐薬品性を向上させる目的で、裏面に保護層と類似した塗布液を塗布して、バックコート層を形成してもよく、所望により、裏面に接着剤を塗布し、更に剥離紙を組み合わせるラベルの形態にしてもよい。

【0047】本発明の感熱記録材料は、発色画像の保存安定性に優れるばかりでなく、発色の安定性とくに湿度の異なる環境下での発色濃度の均質性、発色濃度の異なる画像における色調の均一性、耐擦過性（表面を爪などで強くこすった際の擦りカブリ）などに優れる。また、

(実施例 1)

〔感熱発色層の形成〕

(1) A 液調製

3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン	10 部
ポリビニールアルコール 2.5% 水溶液 (ケルPVA-105)	50 部

上記成分をボールミルに入れて一昼夜分散し、体積平均粒子径が 1.0  $\mu\text{m}$  の電子供与性無色染料固体分散液 (A 液) を得た。

(2) B 1 液調製

化合物例 1 の電子受容性化合物 (一般式 (1) の化合物)	10 部
ポリビニールアルコール 2.5% 水溶液 (ケルPVA-105)	50 部

上記成分をボールミルに入れて一昼夜分散し、体積平均粒子径が 1.0  $\mu\text{m}$  の電子受容性化合物固体分散液 (B 1 液) を得た。

(3) B 2 液調製

化合物例 1 の電子受容性化合物 (一般式 (2) の化合物)	10 部
酸化亜鉛	5 部
ポリビニールアルコール 2.5% 水溶液 (ケルPVA-105)	50 部

上記成分をボールミルに入れて一昼夜分散し、体積平均粒子径が 1.0  $\mu\text{m}$  の電子受容性化合物固体分散液 (B 2 液) を得た。

(4) C 液調製

2-ベンジルオキシナフタレン	20 部
ポリビニールアルコール 2.5% 水溶液 (ケルPVA-105)	100 部

上記成分をボールミルに入れて一昼夜分散し、体積平均粒子径が 1.0  $\mu\text{m}$  の熱可融性化合物分散液 (C 液) を得た。

(5) D 液調製

軽質炭酸カルシウム	40 部
ポリアクリル酸ソーダ	1 部
水	60 部

上記成分をサンドミルを用いて分散し、体積平均粒子径が 2.0  $\mu\text{m}$  の顔料分散液 (D 液) を得た。

【0051】上記の各分散液、A 液 60 部、B 1 液 60 部、B 2 液 65 部、C 液を 120 部、D 液 101 部、さらに、ステアリン酸亜鉛 2.1% 分散液 25 部を混合して感熱発色層塗布液を得た。得られた感熱発色層用塗布液を顔料、バインダーを主体とした下塗り層を設けた 50  $\text{g}/\text{m}^2$  アンダーコート原紙に塗布量が 5  $\text{g}/\text{m}^2$  になるようにバーコートで塗布乾燥し、カレンダー処理して、実施例 1 の感熱記録材料を得た。

前記の如く、優れた性能を有するにも係わらず、従来公知の画像保存性に優れた感熱記録材料に比較して、高価な発色材料の使用量が少なくすみ、コストが極めて安価であるという特徴を有している。

【0048】

【実施例】

【0049】(実施例) 以下、実施例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は以下の実施例のみに限定されるものではない。また、特に断らない限り、実施例中の「部」及び「%」は、それぞれ「重量部」及び「重量%」を示す。

【0050】

【0052】(実施例 2) 実施例 1 の電子受容性化合物固体分散液 (B 1 液) における化合物例 1 の電子受容性化合物 (一般式 (1) の化合物) を、化合物例 2 の電子受容性化合物 (一般式 (1) の化合物) とした以外は実施例 1 と同様にして、実施例 2 の感熱記録材料を得た。

(実施例 3) 実施例 1 の電子受容性化合物固体分散液 (B 2 液) における化合物例 1 の電子受容性化合物 (一般式 (2) の化合物) を化合物例 19 の電子受容性化合物 (一般式 (2) の化合物) とした以外は実施例 1 と同様にして実施例 3 の感熱記録材料を得た。

【 0 0 5 3 】

## ( 実施例 4 )

B 1 液を下記の配合により調整し、

化合物例 1 の電子受容性化合物 ( 一般式 ( 1 ) の化合物) 1 0 部

ポリビニールアルコール 2 . 5 % 水溶液 ( ケルPVA-105 ) 5 0 部

B 2 液を下記の配合により調整し、

化合物例 1 の電子受容性化合物 ( 一般式 ( 2 ) の化合物) 5 部

化合物例 1 9 の電子受容性化合物 ( 一般式 ( 2 ) の化合物) 5 部

酸化亜鉛 5 部

ポリビニールアルコール 2 . 5 % 水溶液 ( ケルPVA-105 ) 5 0 部

感熱発色層塗布液を、A 液 6 0 部、B 1 液 4 2 部、B 2 液 8 4 . 5 部、C 液を 1 2 0 部、D 液 1 0 1 部、ステアリン酸亜鉛 2 1 % 分散液 2 5 部の配合により調整した以外は実施例 1 と同様にして、実施例 4 の感熱記録材料を得た。

## ( 実施例 5 ) 実施例 1 の電子受容性化合物固体分散液

化合物例 1 の電子受容性化合物 ( 一般式 ( 1 ) の化合物) 2 0 部

ポリビニールアルコール 2 . 5 % 水溶液 ( ケルPVA-105 ) 1 0 0 部

感熱発色層塗布液を、A 液 6 0 部、B 1 液 1 2 0 部、C 液を 1 2 0 部、D 液 1 0 1 部、ステアリン酸亜鉛 2 1 % 分散液 2 5 部の配合により調整した以外は実施例 1 と同

化合物例 1 の電子受容性化合物 ( 一般式 ( 2 ) の化合物) 2 0 部

酸化亜鉛 5 部

ポリビニールアルコール 2 . 5 % 水溶液 ( ケルPVA-105 ) 1 0 0 部

感熱発色層塗布液を、A 液 6 0 部、B 2 液 1 3 0 部、C 液を 1 2 0 部、D 液 1 0 1 部、ステアリン酸亜鉛 2 1 % 分散液 2 5 部の配合により調整した以外は実施例 1 と同様にして、比較例 2 の感熱記録材料を得た。

【 0 0 5 5 】 実施例 1 ~ 5 及び比較例 1 ~ 2 で得た感熱記録材料について、以下の基準にしたがって、感度、カブリ、塩化ビニル耐性 ( 塩ビ耐性 ) 、蛍光ペン耐性、インクジェットシート耐性の各項目を評価した結果を表 1 に示す。

【 0 0 5 6 】 < 感度 > 京セラ ( 株 ) 製サーマルヘッド ( K J T - 2 1 6 - 8 M P D 1 ) 及びヘッド直前に 1 0 0 k g / c m<sup>2</sup> の圧力を有する感熱印字装置にて、ヘッド電圧 2 4 V 、パルス周期 1 0 m s の条件で圧力ロールを使用しながらパルス幅 2 . 1 m s で印字し、その印字濃度をマクベス反射濃度計 R D 9 1 8 で測定した。濃度が高いほど、感度が良好であると評価する。

< カブリ > 6 0 ℃ 2 4 時間の環境下に放置した後の地肌をマクベス R D 9 1 8 で測定した。数値が低いほど、良

( B 2 液 ) における亜鉛化合物を、酸化亜鉛から炭酸亜鉛とした以外は実施例 1 と同様にして、実施例 5 の感熱記録材料を得た。

【 0 0 5 4 】 ( 比較例 1 ) 一般式 ( 2 ) の電子受容性化合物を含む B 2 液を使用せず、B 1 液を下記の配合により調整し、

化合物例 1 の電子受容性化合物 ( 一般式 ( 1 ) の化合物) 2 0 部

ポリビニールアルコール 2 . 5 % 水溶液 ( ケルPVA-105 ) 1 0 0 部

様にして、比較例 1 の感熱記録材料を得た。

( 比較例 2 ) 一般式 ( 1 ) の電子受容性化合物を含む B 1 液を使用せず、B 2 液を下記の配合により調整し、

化合物例 1 の電子受容性化合物 ( 一般式 ( 2 ) の化合物) 2 0 部

酸化亜鉛 5 部

ポリビニールアルコール 2 . 5 % 水溶液 ( ケルPVA-105 ) 1 0 0 部

好であると評価する。

【 0 0 5 7 】 < 塩ビ耐性 > 市販の塩化ビニル性シート ( ポリマラップ ) と印画面をコンタクトさせ、2 5 ℃ で 2 4 時間放置後の残存濃度をマクベス R D 9 1 8 で測定し、残存率を算出した。数値が高いほど、良好であると評価する。

< 蛍光ペン耐性 > 蛍光ペン ( ゼブラ蛍光ペン 2 - ピンク ) で筆記し、感熱記録材料面のカブリを目視評価した。その判定基準は以下の通りとした。

○ . . . . . カブリが見られない。

△ . . . . . 若干のカブリが見られる。

× . . . . . カブリが明らかにみられる。

< インクジェットシート耐性 > インクジェット ( E P S O N M J 9 3 0 C ) で高画質プリントした画像と感熱記録材料表面をコンタクトさせ 2 5 ℃ 4 8 時間放置後の残存率を測定した。

【 0 0 5 8 】

【 表 1 】

	感 度	かぶり	塩ビ耐性	蛍光ペン耐性	インクジェットシート耐性
実施例 1	1.25	0.10	80%	○	98%
実施例 2	1.25	0.11	78%	○	98%
実施例 3	1.24	0.11	75%	○	95%
実施例 4	1.25	0.10	82%	○	95%
実施例 5	1.24	0.13	75%	○	96%
比較例 1	1.27	0.16	70%	△	80%
比較例 2	1.20	0.13	70%	△	90%

【0059】表1の結果から明らかなように、本発明の実施例で得られた感熱記録材料は、発色の安定性、感度に優れ、強制保存後もほとんどカブリを生じることがない。さらに、発色画像が耐塩ビ性、蛍光ペン耐性、インクジェットシート耐性等に優れており、その中でも、特に、インクジェットシート耐性の改善が著しいことがわかった。また、感熱発色層の塗布液コストを試算したところ、従来品、例えば、本発明の感熱記録材料と同等の

優れた画像保存安定性を有する電子受容性化合物として知られている4-( $\beta$ -p-メトキシフェノキシエトキシ)サリチル酸を用いた感熱記録材料と比較して、塗布液コストは50%以下であり、経済的にも極めて有利であることがわかった。

【発明の効果】本発明の感熱記録材料によれば、発色濃度の安定性が高く、画像部および非画像部の耐薬品性等の保存安定性に優れるという優れた効果が達成できる。

フロントページの続き

(72)発明者 岩倉 謙

静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真  
フィルム株式会社内

Fターム(参考) 2H026 AA07 BB14 BB15 BB25 DD19  
DD23 DD32 DD53